

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° d publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 761 060

(21) N° d'enregistrement national :  
98 03351

(51) Int Cl<sup>6</sup> : C 07 C 7/20, C 07 C 15/46, 5/333

FR.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 19.03.98.

(71) Demandeur(s) : CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC — CH.

(30) Priorité : 20.03.97 US 00821281.

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 25.09.98 Bulletin 98/39.

(72) Inventeur(s) : MERRILL JAMES TYLER, BUTLER JAMES ROY, GATECHAIR LESLIE ROBERT, LI SHENG SHING et WINTER ROLAND ARTHUR EDWIN.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

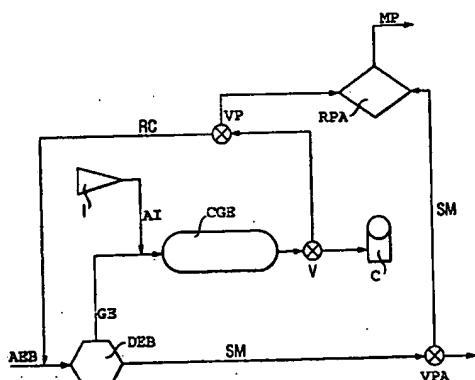
(74) Mandataire(s) : CABINET LEPEUDRY.

(54) PROCÉDÉ POUR EMPECHER LA POLYMERISATION PREMATUREE DU STYRENE ET SYSTÈME POUR DESHYDROGENER L'ETHYLBENZENE EN STYRENE.

(57) L'invention concerne un procédé pour empêcher la polymérisation prématuree de styrène monomère pendant sa production par déshydrogénération d'éthylbenzène en styrène et un système qui met en oeuvre ce procédé.

Le procédé consiste à faire passer un courant d'alimentation en éthylbenzène (AEB) sur un catalyseur de déshydrogénéation dans un réacteur de déshydrogénéation (DEB) pour former un courant de styrène monomère (SM) comme produit; enlever du réacteur (DEB) un courant de gaz d'échappement (GE) contenant des sous-produits; injecter dans ledit courant de gaz d'échappement un inhibiteur de polymérisation du styrène (I); et comprimer ledit courant de gaz d'échappement dans un compresseur de gaz d'échappement (CGE) en vue d'un traitement ultérieur sans formation notable de polystyrène dans le système de production du styrène.

Application à la production industrielle du styrène.



FR 2 761 060 - A1



La présente invention concerne l'inhibition de la polymérisation d'un courant de matière contenant un composant monomère polymérisable, et elle se rapporte plus particulièrement à la polymérisation de monomères 5 monovinyliques aromatiques tels que le styrène contenu dans le gaz d'échappement d'une unité de déshydrogénéation.

Dans la production d'un monomère monovinylique aromatique tel que le styrène à partir d'une matière chimique d'alimentation telle que l'éthylbenzène, le monomère est 10 produit par déshydrogénéation de la matière d'alimentation dans une unité de déshydrogénéation. Par exemple, l'éthylbenzène d'alimentation ("EB") est converti en styrène par passage de l'éthylbenzène dans une unité de déshydrogénéation d'éthylbenzène qui enlève des atomes d'hydrogène des 15 molécules d'éthylbenzène pour former des molécules de styrène. Les produits secondaires gazeux de la réaction chimique, contenant principalement de l'hydrogène, sont retirés de l'unité de déshydrogénéation d'éthylbenzène par aspiration et constituent le gaz d'échappement d'unité de 20 déshydrogénéation qui est destiné à un autre traitement.

Le gaz d'échappement provenant de l'unité de déshydrogénéation contient normalement de l'hydrogène, CO<sub>2</sub>, CO, de la vapeur de H<sub>2</sub>O et des vapeurs d'hydrocarbures. Dans un cas, le gaz d'échappement peut être distillé pour enlever 25 les produits lourds (éthylbenzène et styrène) qui sont recyclés respectivement dans l'unité de déshydrogénéation d'éthylbenzène et dans la conduite du styrène produit, les produits légers, y compris l'hydrogène, étant brûlés comme combustible. En variante, tout le courant de gaz d'échappement peut être brûlé comme gaz combustible.

Dans un autre cas, le gaz d'échappement de déshydrogénéation peut être recyclé dans un système de réduction de phénylacétylène comprenant un ou plusieurs réacteurs

catalytiques à travers lesquels le styrène monomère contenant des impuretés phénylacétyléniques passe sur un catalyseur approprié afin de réduire en styrène les impuretés phénylacétyléniques par réaction avec l'hydrogène 5 contenu dans le gaz d'échappement.

Dans chaque cas ci-dessus, le gaz d'échappement de déshydrogénéation doit être retiré des réacteurs de déshydrogénéation, comprimé et envoyé à un autre réacteur, une unité de distillation ou un brûleur. Quel que soit son usage 10 final, le gaz d'échappement qui est à une pression réduite doit être comprimé à environ 310 kPa pour être transporté à l'étape suivante du procédé.

Des problèmes surgissent lorsqu'on essaie de comprimer le gaz d'échappement de déshydrogénéation d'éthylbenzène en raison de la teneur en styrène monomère du gaz, 15 le styrène étant un élément assez réactif et qui se polymérise rapidement. Sous l'effet de la chaleur de compression dans le compresseur de gaz d'échappement, le styrène monomère se polymérise facilement sur les pièces et surfaces 20 intérieures du compresseur en provoquant un mauvais fonctionnement et un mauvais rendement du compresseur. Si le fonctionnement du compresseur est interrompu, le polymère 25 le "bloque". La remise en marche est difficile et c'est une opération coûteuse.

La solution classique pour empêcher l'accumulation 25 de polymère dans le compresseur de gaz d'échappement a consisté en un "lavage" ou "balayage" continu par de l'éthylbenzène injecté avec le gaz d'échappement dans le compresseur. Cela n'exerce pas d'effet favorable sensible 30 sur la polymérisation du monomère, mais élimine physiquement le polymère des éléments du compresseur en le dissolvant et permet au compresseur de continuer à fonctionner. La solution de polymère/éthylbenzène résultante doit ensuite 35 être traitée pour éliminer l'éthylbenzène du monomère polymérisé qui est habituellement une matière de bas poids moléculaire de basse qualité ayant peu d'intérêt commercial. L'inconvénient de cette méthode est que le retraitement des

solutions de polymère/éthylbenzène est coûteux. Le polymère s'ajoute au goudron d'usine et représente une perte de matières premières intéressantes.

Il est bien connu que les composés vinyliques 5 aromatiques tels que le benzène, le  $\alpha$ -méthylstyrene et d'autres vinylbenzènes substitués ont une forte tendance à la polymérisation lorsqu'ils sont soumis à des températures élevées. Étant donné que les composés vinyliques aromatiques produits par les procédés industriels courants contiennent 10 des sous-produits et des impuretés, ces composés doivent être soumis à des traitements de séparation et de purification pour être utilisables dans d'autres applications industrielles. Cette séparation et cette purification sont généralement exécutées par des techniques de distillation.

15 Pour empêcher une polymérisation prématuée des monomères vinyliques aromatiques pendant l'opération de distillation-purification, on a utilisé divers composés comme inhibiteurs de polymérisation. Le soufre a été largement utilisé autrefois pour inhiber la polymérisation 20 des composés vinyliques aromatiques. Cependant, ces derniers temps, de nombreux composés chimiques ont été découverts ou développés en tant que produits de remplacement du soufre dans les applications d'inhibition de polymérisation. Ces composés ont rencontré des degrés variables de succès pour 25 leur usage industriel dans l'opération de distillation.

Dans une opération de distillation typique pour les composés vinyliques aromatiques où est utilisé un inhibiteur de polymérisation, le mélange contenant le composé vinylique aromatique devant être distillé est généralement mis en 30 contact avec l'inhibiteur de polymérisation avant d'être soumis aux conditions de distillation dans l'appareil de distillation. Il subsiste encore un sérieux problème du fait que la quantité de polymère formé dans le système de distillation et dans le produit de haute pureté récupéré 35 par celui-ci est notablement plus importante qu'on ne le souhaite. Pire encore, il se produit parfois une polymérisation totale du composé vinylique aromatique dans

le système de distillation, occasionnant un p rte écono-  
mique considérable. Un système de distillation r pr'sentatif  
est décrit dans les brevets des E.U.A. N° 4 252 615 et  
4 341 600, dont les passages pertinents sont inclus ici  
5 par référence.

Le brevet des E.U.A. N° 3 733 326 enseigne l'inhi-  
bition de la polymérisation de monomères vinyliques par  
des précurseurs de radicaux libres. Le brevet soviétique  
N° 1 027 150 enseigne l'utilisation du radical nitroxyle  
10 pour la stabilisation du styrène. Le brevet soviétique  
N° 1 139 722 enseigne l'utilisation d'un radical bis-  
nitroxyle comme inhibiteur de polymérisation thermique pour  
le styrène. Le document japonais Hei 1-165534 enseigne  
l'utilisation de dérivés 1-pipéridyloxylés comme inhibiteurs  
15 de polymérisation pour le styrène. Le brevet soviétique  
N° 1 588 888 enseigne l'inhibition de la polymérisation  
du styrène par un radical nitroxyle.

Le brevet des E.U.A. N° 4 087 147 enseigne un  
procédé utilisant le 2-nitro-p-crésol comme inhibiteur  
20 de polymérisation. Les brevets des E.U.A. N° 4 105 506 et  
4 252 615 enseignent un procédé utilisant le 2,6-dinitro-  
p-crésol comme inhibiteur de polymérisation. Les brevets des  
E.U.A. N° 4 132 602 et 4 132 603 enseignent l'utilisation  
d'un composé nitré aromatique halogéné comme inhibiteur  
25 de polymérisation à utiliser pendant la distillation de  
composés vinyliques aromatiques. Cependant, ces composés  
aromatiques nitrés ont une activité relativement faible  
et doivent donc être utilisés en des concentrations assez  
élèvées, notamment aux plus hautes températures de distilla-  
30 tion. Eu égard à leur toxicité relativement grande pour les  
êtres humains qui y sont exposés, ces composés aromatiques  
nitrés ne peuvent pas être considérés comme des agents  
acceptables pour inhiber la polymérisation.

De plus, les brevets des E.U.A. N° 3 988 212 et  
35 4 341 600 enseignent l'utilisation de N-nitrosodiphénylamine  
associée à des dérivés de dinitrocrésol pour inhiber la  
polymérisation des composés vinyliques aromatiques dans des

conditions de distillation sous vide. Le brevet des E.U.A. N° 4 466 904 enseigne l'utilisation de phénothiazine, de 4-tert-butylpyrocatechol et de 2,6-dinitro-p-crésol comme système inhibiteur de polymérisation en présence d'oxygène pendant le chauffage de composés vinyliques aromatiques.

Le brevet des E.U.A. N° 4 468 343 propose une composition et un procédé où sont utilisés le 2,6-dinitro-p-crésol et une phénylénediamine ou le 4-tert-butylpyrocatechol en présence d'oxygène pour empêcher la polymérisation de composés vinyliques aromatiques pendant un chauffage. La demande de brevet européen N° 240 297 A1 enseigne l'utilisation d'une hydroxylamine substituée et d'un dinitrophénol pour inhibiter la polymérisation d'un composé vinylique aromatique à des températures élevées dans une opération de distillation.

Cependant, l'efficacité de ces systèmes dépend de l'oxygène. Il en résulte une inhibition inconstante due à une distribution inconstante de l'air dans la colonne de distillation, et une augmentation du risque d'explosion.

Plus récemment, le brevet des E.U.A. N° 5 254 760 a proposé une composition d'inhibiteur qui était destinée à inhiber la polymérisation de monomères vinyliques aromatiques pendant la distillation et la purification de ces monomères. Ces inhibiteurs peuvent être ou non applicables aux systèmes effluents de gaz d'échappement à cause de l'existence d'une condensation aqueuse et en raison de la solubilité de ces inhibiteurs dans les condensats aqueux. La contamination de la phase aqueuse est indésirable au point de vue du traitement de l'effluent et aussi parce qu'il est souhaitable d'éviter un empoisonnement des catalyseurs consécutif au recyclage de la phase aqueuse dans les réacteurs.

Tous les brevets et citations de littérature susmentionnés sont inclus par référence dans la présente demande.

La présente invention surmonte ces inconvénients en fournissant un système et un procédé par lesquels un balayage à l'éthylbenzène n'est pas nécessaire pour éliminer

les dépôts accumulés de polym'r sur les éléments du compresseur de gaz d'échappement, car le procédé empêche la polymérisation du monomère dans le compresseur de gaz d'échappement.

5 Le procédé et le système proposés et revendiqués ici utilisent un inhibiteur de polymérisation qui est injecté dans le gaz d'échappement de déshydrogénéation d'éthylbenzène en amont du compresseur de gaz d'échappement pour empêcher le polymère de se former à l'intérieur du compresseur.

10 En particulier, la présente invention est un procédé pour empêcher la polymérisation prématuée de styrène monomère pendant sa production par déshydrogénéation d'éthylbenzène en styrène, ledit procédé consistant à :

faire passer un courant d'alimentation en éthylbenzène sur un catalyseur de déshydrogénéation dans un réacteur de déshydrogénéation pour former un courant de styrène comme produit ;

enlever du réacteur un courant de gaz d'échappement contenant des sous-produits, comprenant de l'hydrogène, de la vapeur d'éthylbenzène, des vapeurs de styrène, benzène et toluène, CO, CO<sub>2</sub> et de la vapeur d'eau ;

injecter dans ledit courant de gaz d'échappement un inhibiteur de polymérisation du styrène ; et

comprimer ledit courant de gaz d'échappement en vue d'un traitement ultérieur sans formation de polystyrène en quantité supérieure à des traces dans le système de production du styrène.

La présente invention est mieux expliquée ci-après en regard du dessin annexé sur lequel :

30 la Figure 1 est un schéma fonctionnel du système installé dans un procédé de production du styrène.

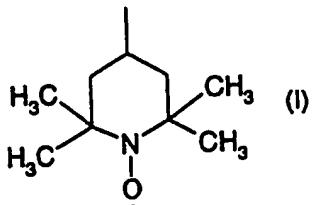
En se référant à la Figure 1, qui est un schéma fonctionnel d'un système de production du styrène, un courant d'alimentation en éthylbenzène AEB est envoyé à un réacteur de déshydrogénéation d'éthylbenzène DEB. L'hydrogène est enlevé de l'éthylbenzène dans le réacteur DEB et un courant de styrène monomère SM est enlevé du réacteur.

Un gaz d'échappement contenant les sous-produits est retiré du réacteur DEB par une conduit GE et comprimé dans un compresseur de gaz d'échappement CGE. Un réservoir d'approvisionnement en inhibiteur I communique avec la conduite GE 5 par l'intermédiaire d'une conduite d'apport d'inhibiteur AI. Un inhibiteur de styrène est injecté par la conduite AI dans la conduite GE en amont du compresseur CGE. Le mélange comprimé de gaz d'échappement et d'inhibiteur passe ensuite par une vanne V et il est soit acheminé vers une chaudière 10 de récupération des chaleurs perdues C et brûlé comme combustible, soit redirigé par la vanne V dans une conduite de recyclage RC et réinjecté dans le styrène brut provenant du réacteur DEB. En variante, un système d'élimination du phénylacétylène, RPA, peut être utilisé conjointement à la 15 présente invention en utilisant une seconde vanne VP qui recycle la totalité ou une partie du gaz d'échappement comprimé dans un réacteur de réduction du phénylacétylène RPA. De même, le courant d'alimentation en styrène monomère provenant du réacteur DEB est recyclé en étant dérivé par une 20 vanne à phénylacétylène VPA et introduit dans le réacteur RPA. Le gaz d'échappement inhibé introduit par la vanne VP dans le système de réacteur RPA est mêlé ou mélangé avec le courant de styrène monomère et l'hydrogène contenu dans le gaz d'échappement réduit le phénylacétylène contenu dans 25 le styrène monomère en styrène qui est ensuite retiré par une conduite de monomère purifié MP.

Dans une autre forme de réalisation (non représentée), la vanne VP peut être remplacée par un système de purification tel qu'une unité de distillation pour séparer 30 les substances volatiles plus lourdes telles que l'éthylbenzène et le styrène passant par la vanne V dans la conduite de recyclage RC pour recycler ces substances volatiles plus lourdes dans le courant d'alimentation en éthylbenzène AEB. Le reste du gaz d'échappement moins les substances volatiles 35 plus lourdes est ensuite envoyé dans le réacteur de réduction du phénylacétylène RPA pour purifier davantage le courant de styrène monomère provenant du réacteur DEB.

L'inhibiteur particulier utilisé peut être tout inhibiteur de polymérisation du styrène approprié qui est capable d'être injecté dans un courant de gaz. Par exemple, un inhibiteur particulièrement avantageux s'est avéré être 5 le sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) qui est un inhibiteur du type piège à radicaux de la classe des amines à empêchement stérique.

Des composés à fonction nitroxyle de la classe des amines à empêchement stérique préférés qui sont utiles dans 10 la présente invention contiennent au moins un radical de formule (I) dans leur molécule



Des composés à fonction nitroxyle de la classe des amines à empêchement stérique particulièrement utiles sont ceux qui sont dérivés des amines à empêchement stérique correspondantes révélées dans le document EP-A-592 363.

Des composés préférés parmi ceux-ci sont les suivants : acétate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ; 20 2-éthylhexanoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ; stéarate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ; benzoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ; 25 4-tert-butylbenzoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ; succinate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ; adipate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ; 30 sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ; n-butylmalonate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ; phtalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;

isophtalate de bis(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
 téréphthalate de bis(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
 5 hexahydrotéréphthalate de bis(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
 N,N'-bis(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-adipamide ;  
 N-(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)caprolactame ;  
 10 N-(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)dodécylsuccinimide ;  
 2,4,6-tris[N-butyl-N-(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)]-s-triazine ; et  
 4,4'-éthylènebis(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipérazine-3-one).  
 15 Très préférablement, le composé est le sébacate de bis(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ; la 2,4,6-tris[N-butyl-N-(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)]-s-triazine ; ou la 4,4'-éthylènebis(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipérazine-3-one).  
 20 L'inhibiteur est de préférence injecté en une quantité de  $0,1 \cdot 10^{-4}$  % à  $1000 \cdot 10^{-4}$  %, mieux encore en une quantité de  $1 \cdot 10^{-4}$  % à  $500 \cdot 10^{-4}$  % et très préférablement en une quantité de  $5 \cdot 10^{-4}$  % à  $100 \cdot 10^{-4}$  % par rapport au poids du monomère.  
 25 Cet inhibiteur est injecté dans le courant de gaz d'échappement par la conduite AI en amont du compresseur de gaz d'échappement, si bien que cet inhibiteur peut empêcher efficacement la polymérisation du styrène sur les éléments du compresseur. Les inventeurs pensent que d'autres inhibiteurs de polymérisation du styrène injectables similaires peuvent servir également à empêcher la polymérisation du styrène sur les éléments internes du compresseur. Bien qu'on n'ait pas réellement tenté de mettre en oeuvre le procédé dans un compresseur de gaz d'échappement réel, les inventeurs sont convaincus qu'étant donné la nature de l'inhibiteur et les caractéristiques connues du styrène monomère dans les traitements de gaz d'échappement, l'inhibiteur

actuellement proposé doit empêcher suffisamment la polymérisation dans le compresseur pour qu'aucun polymère n puisse s'y former.

Un autre aspect de la présente invention est un 5 système pour la déshydrogénération de l'éthylbenzène en styrène, ledit système comprenant :

un réacteur de déshydrogénération catalytique destiné à déshydrogénérer l'éthylbenzène en styrène ;

une source de courant d'alimentation en éthylbenzène 10 reliée audit réacteur ;

un sous-système d'enlèvement de gaz d'échappement relié audit réacteur et agencé de manière à enlever du réacteur le gaz d'échappement contenant les sous-produits de déshydrogénération de l'éthylbenzène ;

15 un compresseur de gaz d'échappement relié audit système d'enlèvement et agencé de manière à en recevoir le gaz d'échappement ; et

20 un sous-système d'apport d'inhibiteur de polymérisation entre ledit sous-système d'enlèvement et ledit compresseur, agencé pour injecter un inhibiteur de polymérisation dans le gaz d'échappement provenant dudit réacteur.

Les définitions et préférences données ci-dessus pour le procédé s'appliquent également au système de déshydrogénération de l'éthylbenzène.

25 Bien qu'un mode de réalisation spécifique préféré de la présente invention ait été décrit dans la description détaillée ci-dessus, la description n'est pas destinée à limiter l'invention aux formes ou modes de réalisation particuliers qui y sont exposés, car on doit les considérer 30 comme illustratifs et non limitatifs et il sera évident pour l'homme de l'art que l'invention n'y est pas limitée. Par exemple, bien que les modes de réalisation décrits ici concernent le gaz d'échappement provenant d'une unité de réacteur de conversion d'éthylbenzène en styrène, il est 35 évident que l'invention peut s'appliquer à d'autres systèmes de gaz contenant des monomères polymérisables. Ainsi, il est déclaré que l'invention couvre toutes les variantes et

modifications de l' exempl spéciqfique de l'invention exposé ici à titre d'illustration tant qu'elles n s'écartent pas de l'esprit et du cadre de l'invention.

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention dans 5 des cas pratiques.

Exemple 1

Une installation de production du styrène, organisée sensiblement comme représenté par le schéma de la Figure 1, est mise en service dans des conditions typiques sans 10 addition d'inhibiteur au courant conduisant au compresseur de gaz d'échappement. Après trois mois, du polystyrène s'est accumulé sur les éléments internes du compresseur. La présence de polymère sur les ailettes de la turbine du compresseur entraîne un déséquilibre et des vibrations. 15 L'accumulation de polymère réduit le rendement du compresseur. Après environ cinq mois, le compresseur doit être arrêté pour nettoyage afin d'empêcher une détérioration définitive de l'appareillage.

Exemple 2

La même installation est mise en service comme décrit dans l'Exemple 1. Cependant, un inhibiteur de polymérisation insoluble dans l'eau, le sébacate de bis(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) est injecté en une quantité de  $20.10^{-4}$  % dans le courant d'admission du 20 compresseur de gaz d'échappement. Après quatre mois de fonctionnement, le compresseur fonctionne sans augmentation des vibrations et sans diminution de rendement. On trouve 25 des traces de polystyrène dans le réservoir de condensation d'eau en aval du réacteur DEB. On ne détecte aucune trace 30 d'inhibiteur dans la phase aqueuse du réservoir de condensation.

Exemple 3

L'installation est mise en service comme décrit dans l'Exemple 2. Dans ce cas, un inhibiteur de polymérisation 35 soluble dans l'eau, la 1-oxy-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxy-pipéridine, est injecté en une quantité de  $20.10^{-4}$  % dans le courant d'admission du compresseur de gaz d'échappement.

Après douze mois d fonctionnement, le compresseur fonctionne sans augmentation des vibrations et sans diminution de rendement. On ne détecte pas de polymère dans la phase aqueuse du réservoir de condensation. On ne détecte qu'une 5 petite quantité d'inhibiteur dans la phase aqueuse du réservoir de condensation.

Exemple 4

L'installation est mise en service comme décrit dans l'Exemple 2. Dans ce cas, un inhibiteur de polymérisation soluble dans l'eau, la 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-10 4-one, est injectée en une quantité de  $20.10^{-4}$  % dans le courant d'admission du compresseur de gaz d'échappement. Après douze mois de fonctionnement, le compresseur est fonctionne sans augmentation des vibrations et sans diminution de rendement. On ne détecte pas de polymère dans la 15 phase aqueuse du réservoir de condensation. On ne détecte qu'une petite trace d'inhibiteur dans la phase aqueuse du réservoir de condensation.

Exemple 5

20 L'installation est mise en service comme décrit dans l'Exemple 2. Dans ce cas, la 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, le benzoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yde, la 2,4,6-tris[N-butyl-N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-s-triazine ou la 4,4'-éthylène-25 bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipérazine-3-one) est injecté comme inhibiteur de polymérisation en une quantité de  $20.10^{-4}$  % dans le courant d'admission du compresseur de gaz d'échappement. Après quatre mois de fonctionnement, le compresseur fonctionne sans augmentation des vibrations 30 et sans diminution de rendement.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour empêcher la polymérisation pré-maturée de styrène monomère pendant sa production par déshydrogénération d'éthylbenzène en styrène, ledit procédé 5 étant caractérisé en ce qu'il consiste à faire passer un courant d'alimentation en éthylbenzène sur un catalyseur de déshydrogénération dans un réacteur de déshydrogénération pour former un courant de styrène comme produit ;
- 10 enlever dudit réacteur un courant de gaz d'échappement contenant des sous-produits, comprenant de l'hydrogène, de la vapeur d'éthylbenzène, des vapeurs de styrène, benzène et toluène, CO, CO<sub>2</sub> et de la vapeur d'eau ; injecter dans ledit courant de gaz d'échappement 15 un inhibiteur de polymérisation du styrène ; et comprimer ledit courant de gaz d'échappement en vue d'un traitement ultérieur sans formation de polystyrène en quantité supérieure à des traces dans le système de production du styrène.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit inhibiteur de polymérisation est un inhibiteur du type piège à radicaux de la classe des amines à empêchement stérique.
- 25 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit inhibiteur de polymérisation est choisi parmi les composés suivants : acétate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ; 2-éthylhexanoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ;
- 30 stéarate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ; benzoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ; 4-tert-butylbenzoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ;
- 35 succinate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ; adipate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ; sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;

- n*-butylmalonate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
 phtalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
 isophtalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
 téréphthalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
 hexahydrotéréphthalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
 10 *N,N'*-bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-adipamide ;  
*N*-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)caprolactame ;  
*N*-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)dodécylsuccinimide ;  
 15 2,4,6-tris[N-butyl-*N*-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)]-*s*-triazine ; et  
 4,4'-éthylènebis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipérazine-3-one).  
 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit inhibiteur de polymérisation est le sébacate  
 20 de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle).  
 5. Système pour déshydrogénérer l'éthylbenzène en styrène, ledit système étant caractérisé en ce qu'il comprend :  
 un réacteur de déshydrogénération catalytique (DEB)  
 25 destiné à déshydrogénérer l'éthylbenzène en styrène ;  
 une source de courant d'alimentation en éthylbenzène (AEB) reliée audit réacteur ;  
 un sous-système d'enlèvement de gaz d'échappement (GE) relié audit réacteur et agencé de manière à enlever  
 30 dudit réacteur le gaz d'échappement contenant les sous-produits de déshydrogénération de l'éthylbenzène ;  
 un compresseur de gaz d'échappement (CGE) relié audit système d'enlèvement et agencé de manière à en recevoir le gaz d'échappement ; et  
 35 un sous-système d'apport d'inhibiteur de polymérisation (I, AI) entre ledit sous-système d'enlèvement et ledit compresseur, agencé pour injecter un inhibiteur de polymérisation dans le gaz d'échappement provenant dudit réacteur.

6. Système selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit inhibiteur de polymérisation est un inhibiteur du type piège à radicaux de la classe des amines à empêchement stérique.

5 7. Système selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit inhibiteur de polymérisation est choisi parmi les composés suivants :

acétate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ;  
2-éthylhexanoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-

10 4-yle ;

stéarate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ;

benzoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle ;

4-tert-butylbenzoate de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-  
pipéridine-4-yle ;

15 succinate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-  
4-yle) ;

adipate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;

sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;

n-butylmalonate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-  
20 4-yle) ;

phtalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) ;  
isophthalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-

4-yle) ;

téréphthalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-  
25 4-yle) ;

hexahydrotéréphthalate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-  
pipéridine-4-yle) ;

N,N'-bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-  
adipamide ;

30 N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)caprolactame ;  
N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)dodécyl-

succinimide ;

2,4,6-tris[N-butyl-N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-  
4-yl)]-s-triazine ; et

35 4,4'-éthylènebis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipérazine-3-one).

8. Système selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit inhibiteur de polymérisation est le sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle).

2761060

